

Válasz Dr. Keszei Ernő MTA doktori bírálatára

Köszönöm Keszei Ernő professzornak az MTA doktori dolgozatom gyors és alapos elbírálását és nyelvi lektorálását, az eredményeim elismerését, valamint a munkám jelentőségének hangsúlyozását. Külön köszönöm a magyar írásmóddal kapcsolatos megjegyzéseket, amelyek többségével egyetértek.

A bírálatban megfogalmazott megjegyzések egy része a dolgozat érdemeit emeli ki, amit ezúton is köszönök. A további megjegyzésekre – ahol szükségesnek éreztem – alább reagálok, majd válaszolok a bírálatban feltett kérdésekre.

Megjegyzés:

A 47. és az 51. ábrán az α szög koszinuszának függvényében látható a reakció hatáskeresztmetszete, a szövegben pedig – az ábrára hivatkozva – magának az α szögnek az eloszlásáról van szó. Egyrészt a hatáskeresztmetszet-függvény nem egy normált sűrűségfüggvény, de ez csak apró pontatlanság. Másrészt viszont a koszinusz függvény nem lineáris az α szögre nézve, ezért érdekesebb lett volna az ábrát magának az α szögnek a függvényében felrajzolni, hogy az valóban a szöveges indoklást szemléltesse. A szimulációk erre lehetőséget biztosítanak.

Válasz: A megjegyzésben említett ábrákon a $d\sigma/d\cos(\alpha)$ mennyiséget mutatjuk a $\cos(\alpha)$ függvényében. A $d\sigma/d\cos(\alpha)$ ábrázolása a $d\sigma/d\alpha$ helyett azért előnyös, mert véletlen irányból történő támadás esetén a $d\sigma/d\cos(\alpha)$ lesz konstans. Valóban fel lehetett volna rajzolni az ábrát az α szög függvényében [$d\sigma/d\cos(\alpha)$ vs. α] is, de talán a [$d\sigma/d\cos(\alpha)$ vs. $\cos(\alpha)$] ábrázolás az elterjedtebb. Ennek az lehet az oka, hogy a $d\sigma/d\cos(\alpha)$ numerikus számítása a hatáskeresztmetszetek $\cos(\alpha)$ szerinti ekvidisztáns diszkretizálásával valósítható meg. A szöveges diszkusszió során a könnyebb követhetőség kedvéért tárgyaltam a $d\sigma/d\cos(\alpha)$ α függését, amely ugyan matematikailag nem azonos a $\cos(\alpha)$ függéssel, de ez nem befolyásolja a dolgozatban leírt kvalitatív diszkussziót.

Megjegyzés:

A 102. oldalon olvasható az 51. ábra kapcsán: „majdnem izotróp a $(-0,8; 0,8)$ $\cos \theta$ intervallum felett” – Az izotróp azt jelenti, hogy iránytól (azaz szögtől) függetlenül azonos, nem azt, hogy a szög koszinusza szerint egyenletes eloszlású. (Háromdimenziós molekulák orientációja esetén ezt részletesen tárgyalja: Gy. Beke, E. Keszei, P. Futó: *The Probability Distribution of Natural Parameters Describing Mutual Orientation for Independent Molecules*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **106**, 51 (1981).) Az alkalmazott szimuláció lehetővé tenné a szög szerinti eloszlás nyomonkövetését is.

Válasz: Izotróp esetben a $d\sigma/d\Omega$ differenciális hatáskeresztmetszet konstans, ahol σ a hatáskeresztmetszet és Ω a térszög. Mivel $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\phi = d\cos(\theta)d\phi$, ahol θ a szórási szög és ϕ az ún. azimut szög, illetve mivel a reaktív szórás valószínűsége általában független a ϕ szögtől, ezért a differenciális hatáskeresztmetszetet $d\sigma/d\cos(\theta)$ alakban érdemes ábrázolni, amely izotróp esetben konstans, azaz iránytól függetlenül azonos. A $d\sigma/d\cos(\theta)$ mennyiséget szokták a $\cos(\theta)$ és θ függvényében is ábrázolni. Amennyiben $d\sigma/d\cos(\theta)$ független a θ

szögtől (izotrópia) természetesen $\cos(\theta)$ függvényében is konstans. Végül fontos hangsúlyozni, hogy a $d\sigma/d\theta$ vs. θ függvény nem konstans izotróp esetben, ezért is szokás a $d\sigma/d\cos(\theta)$ függvény ábrázolása.

Kérdés:

1. Egy általános kérdés: sok helyen szerepel az $x \pm y$ érték. Mit jelent pontosan az y hiba? Mindig ugyanaz-e a jelentése? Legtöbbször világos, hogy a 13. oldalon, az (1) egyenletben definiált RMS hibát jelenti, de pl. a 72. oldalon szó van a „QCT eredmények statisztikus hibájáról”. Ezen kívül sok irodalmi adat is szerepel a dolgozatban, amelyek hibájának természetéről nincs információ.

Válasz: Az elektronszerkezet-számító módszerek tesztelése esetén valóban az (1)-es egyenletben definiált RMS hibáról van szó. A QCT módszernek van egy statisztikus hibája, ami a trajektóriák véges számából következik. Mivel az analitikus PES-ek akár több millió trajektória számítását is lehetővé teszik, ezért a statisztikus hiba általában elhanyagolható. Bizonyos esetekben (kis reaktivitás esetén) említésre kerül a QCT eredmények relatív statisztikus hibája, de ezek az értékek a jelen esetben kvalitatív információnak tekinthetők. A QCT számításaim statisztikus pontosságáról általában úgy szoktam meggyőződni, hogy a trajektóriák egy részét (pl. felét) külön elemzem, és a kapott eredményeket összevetem az összes trajektóriából számított adatokkal. Az irodalmi adatok hibájának természetéről nem tudok nyilatkozni, mert a vonatkozó referenciák általában nem tartalmazzak erről részletes információt.

Kérdés:

2. A 16. oldalon szerepel a lineáris legkisebb négyzetes illesztés, miközben lineárisnál magasabb fokszámú polinomok illesztéséről van szó. Hogyan kell ezt érteni pontosan?

Válasz: A lineáris legkisebb négyzetes illesztésen azt értem, hogy az illesztő függvény az illesztési paramétereiktől csak lineáris módon függ, és ezeket a lineáris paramétereket határozzuk meg a legkisebb négyzetek módszerével. Természetesen maga a függvény nemlineáris tagokat tartalmaz (pl.: $c_0 + c_1 e^{-r/a} + c_2 e^{-2r/a} + \dots + c_D e^{-Dr/a}$), azaz a változók (a jelen példában az r változó) nemlineáris függvénye, de az illesztési koefficiensektől ($c_0, c_1, c_2, \dots, c_D$) csak lineárisan függ. Nemlineáris illesztésről beszélnénk, ha az a értékét is optimálnánk, de mi azt rögzített paraméterként kezeljük.

Kérdés:

3. A 19. oldalon olvasható: „Newton-féle – pontosabban Hamilton-féle – mozgásegyenletek”. Gondolom, itt a „Newton féle” csak véletlen elírás, és valóban csak Hamilton-féle mozgásegyenletekről van szó.

Válasz: A Newton-féle mozgásegyenleteket a közérthetőség kedvéért említettem. Mindamelllett a Newton és Hamilton formalizmusok ekvivalens matematikai leírásai a klasszikus mechanikának, amelyek azonos eredményekre vezetnek, így mindig az adott gyakorlati alkalmazás dönti el, hogy melyiket praktikus használni.

Kérdés:

4. A 20. oldalon olvasható: „ahol $R_k \in [0, 1]$ egy random szám”. Vajon itt az R_k egy egyenletes eloszlású véletlen szám?

Válasz: Igen, az R_k egy egyenletes eloszlású véletlen szám a $[0, 1]$ intervallumon.

Kérdés:

5. A 22. oldalon olvasható: „ahol R_1, R_2 és R_3 különböző random valós számok 0 és 1 között”. Itt feltehetően *egyenletes eloszlású, független* véletlen számokról van szó a $(0;1)$ intervallumon. Ugyanitt olvasható: „Mivel a poliatomos reaktánsnak (A) random orientációja van a tércentrált koordináta-rendszerben” Itt vajon egyenletes szögeloszlásról (azaz izotrópiáról) van szó? Az Euler szögek egyenletes eloszlása ugyanis nem azonos az irány szerinti egyenletes eloszlással (izotrópiával). (Ld. a fentebb idézett Acta Chim. Acad. Sci. Hung. cikket.)

Ugyanitt van szó a tömegközéppont helyéről is: „Feltételezve, hogy A tömegközéppontja az origóban van...” Ezt nem határozza meg az alkalmazott koordináta-rendszer? Szerintem nem feltételezni kell, hanem a koordináta-rendszert úgy kell lerögzíteni.

Válasz: A feltételezés helyes, azaz R_1, R_2 és R_3 egymástól független, 0 és 1 között egyenletes eloszlású valós számok. Valóban, az Euler szögek egyenletes eloszlása nem azonos az izotrópiával, ezért a $\theta \in [0, \pi]$ Euler szöget a $\cos(\theta) = 2R_1 - 1$ képlet szerint mintavételezzük, ahogy a (18)-as egyenlet mutatja. Azaz nem θ , hanem $\cos(\theta)$ lesz egyenletes eloszlású, ami megfelel az izotrópiának, hiszen Euler szögek esetén az integrálási térfogatelem $d\cos(\theta)d\phi d\psi$.

A koordináta rendszert valóban először úgy érdemes rögzíteni, hogy az A tömegközéppontja az origóban legyen, így a (19)-es egyenlet szerint megadhatjuk a B koordinátáit az adott ütközési paraméternek megfelelően. Ezután az A + B rendszer koordinátáit eltoljuk úgy, hogy a teljes rendszer tömegközéppontja legyen az origóban. A dinamika szimulációt ebben a tömegközépponti Descartes koordináta-rendszerben végezzük.

Kérdés:

6. A 27. oldalon szerepel a „Gaussian binning” (azaz diszkretizálás Gauss kosarazással). Szerintem nincs értelme a számításokban a $2\sqrt{\ln 2}$ szorzónak.

$$G_p(n) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\delta^2 \pi}} e^{-\frac{4\ln 2(n'_p - n)^2}{\delta^2}} \quad \text{és} \quad G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{\sigma^2}}$$

alapján az alkalmazott Gauss-függvény (mint normális eloszlású valószínűségi sűrűségfüggvény) szórásnégyzete $\sigma^2 = \delta^2/(8 \ln 2)$. A szöveg szerint „általában $\delta = 0,1$ értéket szokás használni”, amiből úgy tűnik, hogy az alkalmazott szórásnégyzet önkényes. Ebben az esetben viszont felesleges bonyolítás az $1/(8 \ln 2)$ faktor. Ezzel összhangban az eredeti közlemény, amelyik az egyszerű hisztogram mintavételezés helyett a simító súlyozott diszkretizálást javasolja (L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 183 (1997)) a következőket írja erről: „This is the simplest way to account for the whole set of trajectories performed, and the quantal nature of the vibrational energy. Any other Gaussian-like function which tends to a Dirac distribution when its width tends to zero could also be used.” Kérdésem: megtartja-e a kapott diszkrét sűrűségfüggvény a (45) egyenletnek megfelelő normát bármilyen szórásnégyzet esetén?

Ugyanitt: Mit jelent pontosan az „azonos statisztikai pontosság”?

Válasz: Az alkalmazott szórásnégyzet (σ^2) valóban önkényes, de befolyásolja az eredményeket, hiszen kis σ esetén nagy lesz a hatáskeresztmetszetek bizonytalansága, mivel

csak kevés trajektória kap jelentős súlyt, míg a σ növelésével az eredmények a standard hisztogram módszer eredményeihez tartanak. A tapasztalat alapján a 0,1 félértékszélesség egy jó kompromisszumnak számít, amely megfelelő statisztikai pontosság mellett már jó közelítéssel „kvantumos” eredményeket ad. A statisztikus pontosság itt a QCT eredmények statisztikus bizonytalanságát jellemzi, ami a trajektóriák véges száma miatt jelentkezik. Két független, de azonos számú trajektórián alapuló és azonos módszerekkel kiértékelt QCT szimuláció statisztikus pontossága azonos. A Gauss diszkretizálás a trajektóriák egy részéhez közel nulla súlyt rendel, ezáltal gyakorlatilag kevesebb trajektória járul hozzá a dinamika eredmények számításához, ami a növeli a statisztikus hibát. Gauss súlyozás alkalmazásakor azonos statisztikai pontossághoz több trajektória kell, mint a standard hisztogram módszer esetén.

A norma kérdése a Gauss diszkretizálás egy máig megoldatlan problémája, ezért a módszer abszolút hatáskeresztmetszetek számítására nem alkalmas. Szerencsére a legtöbb esetben a relatív mennyiségek (a gerjesztési függvény alakja, normalizált differenciális hatáskeresztmetszet, relatív rezgési populációk, stb.) az érdekesek a reakciódinamikában, ezért a Gauss módszer számos esetben jól használható. Ilyen relatív mennyiségek esetén az eredmények gyakorlatilag függetlenek a Gauss függvény normálási tényezőjétől, azaz például a Bíráló által is említett $2\sqrt{\ln 2}$ szorzótól. Abszolút hatáskeresztmetszetek esetén viszont fontos szerepet játszik a norma, hiszen a (45)-ös egyenlet nevezőjében csak az összes trajektória száma szerepel, míg a számlálóban a normált Gauss súlyok összege, ami függ a szórásnégyzet megválasztásától is. Elméletileg a képlet úgy lenne alkalmas abszolút mennyiségek korrekt számítására, ha a nevezőben az összes (reaktív és nem-reaktív) trajektória súlyfaktorának összege szerepelne. Azonban a gyakorlatban nem kivitelezhető értelmes súlyok rendelése nem-reaktív trajektóriákhoz. Ennek a problémának a megoldása ma is aktív kutatási területnek számít.

Szeged, 2016. november 22.

Czakó Gábor